

(51)

Int. Cl. 3:

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 43/10

C 07 C 41/30



Offenlegungsschrift **30 25 434**

(11)

Aktenzeichen:

P 30 25 434.3-42

(21)

Anmeldetag: 4. 7. 80

(22)

Offenlegungstag: 5. 2. 81

(43)

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

4. 7. 79 Japan P 84686-79

31. 1. 80 Japan P 9338-80

17. 3. 80 Japan P 32743-80

22. 5. 80 Japan P 67099-80

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiäthern

(71)

Anmelder: Nisso Petrochemical Industry Co., Ltd., Tokio

(74)

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erfinder: Kogoma, Kiyoshi, Chiba; Ohashi, Yu, Ichihara; Niizeki, Jiro, Chiba;
Sone, Norio; Tobita, Takashi; Ichihara, Chiba (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

PATENTANWALTE
WUESTHOFF - v. PECHMANN - BEHRENS - GOETZ

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. HILDEGARD WUESTHOFF (1927-1956)
DIPL.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPL.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPL.-ING.; DIPL.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GOETZ

Nisso Petrochemical Industry Co., Ltd.
1A-53 763

3025434

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEX: 524070

Patentansprüche

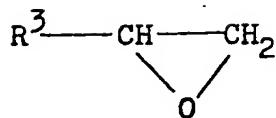
1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiäthern durch Umsetzung eines Äthers mit niederen Alkylgruppen, mit einem Alkylenoxid in Gegenwart von Bortrifluorid und/ oder Zinn-IV-chlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart einer Verbindung arbeitet, die aktive Wasserstoffatome enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ätherverbindung mit niederen Alkylgruppen eine solche der Formel I

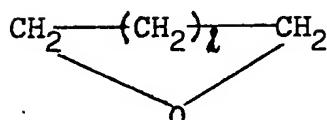


verwendet, in der R^1 eine niedere Alkylgruppe, R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls durch niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert ist, oder eine Aralkylgruppe, bestehend aus einer niederen Alkylen- und einer Phenylgruppe, m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und n eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alkylenoxid verwendet der allgemeinen Formel II oder III



II



III

wobei R^3 eine durch ein Halogenatom substituierte oder eine nicht substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe und ℓ eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Bortrifluorid zusammen mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung aus der Gruppe Wasser, Alkohole, Carbonsäuren, Phenole, Sulfonsäuren, Mercaptane und Hydroxaminsäuren verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinn-IV-chlorid zusammen mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Alkohole, Carbonsäuren, Phenole und Sulfonsäuren verwendet.

6. Verfahren nach 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsäther eine Verbindung verwendet, die mindestens eine Methoxygruppe im Molekül besitzt.

7. Verfahren nach 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxid Äthylenoxid oder Epichlorhydrin verwendet.

8. Verfahren nach 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die aktiven Wasserstoffatome pro mol Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid verwendet.

9. Verfahren nach 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,05 bis 5 mol Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid bezogen auf den Ausgangsäther verwendet.

10. Verfahren nach 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Molverhältnis von Alkylenoxid zu Ausgangsäther von 0,1 bis 5 arbeitet.

11. Verfahren nach 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man bei 20 bis 80°C arbeitet.

B e s c h r e i b u n gVerfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiäthern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Poly-glykoldiäthern und insbesondere zur Herstellung von Mono- oder Poly-glykoldiäthern durch Öffnung eines Rings, eines Alkylenoxids, das in eine kettenförmige Ätherverbindung mit mindestens einer niederen Alkylgruppe eingeführt worden ist.

Mono- oder Poly-glykoldiäther werden seit langer Zeit als polare Lösungsmittel mit nicht aktiven Wasserstoffatomen verbreitet eingesetzt. Zu ihrer Herstellung werden sogenannte indirekte Verfahren wie das Williamson-Verfahren oder das verbesserte Williamson-Verfahren, das Dialkylsulfat-Verfahren oder die Hydrierung von Diglykoläther-formal industriell angewandt oder sind beschrieben worden. Bei einem sogenannten direkten Verfahren wird ein Alkylenoxid, dessen Ring geöffnet worden ist, in einen kettenförmigen Äther in Gegenwart von Lewis-Säuren eingeführt (JP-OS 53-34 709 (US-PS 4 146 736 und DE-OS 26 40 505)). Die vorliegenden Erfindung betrifft ebenfalls eine Alkylenoxid-Einbau-Reaktion.

Es gibt einige Veröffentlichungen über dieses direkte Verfahren des Einbaus von Alkylenoxid in den kettenförmigen Äther. Beispiele hierfür sind: H. Meerwein "Journal für praktische Chemie", N.F. Band 154, 83 - 153 (1939), wo die Herstellung von γ -Chlorpropylenglykoldiäthyläther aus Diäthyläther und Epichlorhydrin sowie Butylenglykoldiäthyläther aus Diäthyläther und Butylenoxid, in Gegenwart von

Bortrifluoriddiäthylätherat oder Zinn-IV-chlorid beschrieben ist, sowie die oben erwähnte JP-OS 53-34 709.

Die technischen Vorteile dieses direkten Verfahrens liegen nicht nur in einer Vereinfachung des Herstellungsprozesses, sondern auch darin, daß keine Nebenprodukte wie eine große Menge Natriumchlorid und Natriumsulfat bei dem direkten Verfahren oder Glykoläther bei der Formalhydrierung entstehen. Es ist daher ein wirtschaftlich wesentlich günstigeres Verfahren. Ein unvermeidlicher Nachteil des direkten Verfahrens mit Lewis-Säure gemäß der JP-OS 53-34 709 besteht darin, daß unvermeidlich eine große Menge an cyclischen Alkylenoxid-Dimeren als Nebenprodukt gebildet wird gegenüber dem gewünschten Mono- oder Poly-glykoldiäther. Diese cyclischen Dimere werden hauptsächlich gebildet durch direkte Cyclisierung von 2 Molekülen des Alkylenoxids und ihre Bildungsgeschwindigkeit hängt hauptsächlich ab von dem Molverhältnis des Alkylenoxids zu dem kettenförmigen Äther. Daher sollte, wenn diese Bildungsgeschwindigkeit verringert werden soll, ein Molverhältnis ^{von} Alkylenoxid zu kettenförmigem Äther ein gehalten werden, das so klein ist wie 0,02 bis 0,5 und das zu unwirtschaftlichen Ergebnissen führt, wie einer begrenzten Produktivität, Verringerung der Ausnutzung der Geräte oder der Notwendigkeit einer langen Zeit und hohen Aufwendungen für die Rückgewinnung nicht umgesetzter Substanzen.

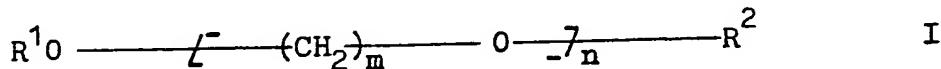
Es wurden verschiedene Herstellungsverfahren untersucht, bei denen andere Katalysatoren als Lewis-Säuren angewandt wurden, um den bei den direkten Verfahren mit Lewis-Säuren auftretenden Nachteil zu überwinden. Dabei hat es sich überraschenderweise gezeigt, daß dieses Ziel leicht erreicht werden kann, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von a) Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid und b) einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff durchführt. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren, bei dem ein kettenförmiger Äther mit niederen Alkylgruppen in Gegenwart von a) Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid und b) einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff mit einem Alkylenoxid unter Bildung von Alkylenglykoldiäthern umgesetzt wird.

Allgemein kann gesagt werden, daß es bekannt ist, daß eine Lewis-Säure und eine Verbindung mit aktivem Wasserstoff als Protonendonator sich in eine protische (Protonen haltende) Säure umwandeln und die Säurestärke oder einen katalytischen Reaktionsmechanismus verändern und daß eine Verbindung mit aktivem Wasserstoff mit einem Alkylenoxid in Gegenwart eines sauren Katalysators unter Bildung eines Alkylenoxid-Addukts der Verbindung mit aktivem Wasserstoff reagiert. Darüberhinaus ist in der JP-OS 53-34 709 angegeben, daß das direkte Verfahren mit Lewis-Säuren günstigerweise unter Ausschluß von Verbindungen mit aktivem Wasserstoffatomen, wie Alkoholen, Aminen, Mercaptanen, Glykolen oder Wasser durchgeführt wird, da sonst Nebenprodukte gebildet werden, die bei der Reaktion nicht erwünscht sind. Aufgrund dieser Tatsache war die Wirkung von Bortrifluorid und/oder Zinn-IV-chlorid zusammen mit einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff gemäß der Erfindung nicht vorhersehbar. Es ist überraschend, daß wenn die Reaktion (boldly) in Gegenwart der dort als nachteilig angegebenen Verbindung mit aktivem Wasserstoff ^{durchgeführt wird,} die folgenden Vorteile erzielt werden können: a) Die Bildung von cyclischen Dimeren als Nebenprodukt, die einen ersten Nachteil der Reaktion mit nur Lewis-Säure darstellt, wird deutlich unterdrückt, b) das Verhältnis von Alkylenoxid zu dem kettenförmigen Äther, der als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, wird wesentlich angehoben und c) die Selektivität des Alkylenoxids gegenüber dem gewünschten Diäther wird verbessert. Folglich kann das direkte Verfahren vorteilhafter durchgeführt werden. Darüberhinaus ist es günstiger als die bekannten direkten Verfahren indem es möglich ist, das Verhältnis von nieder- oder höhernmolekularen Anteilen in dem Reaktionsgemisch zu steuern, so daß man die gewünschte Verteilung der betreffenden Oxyalkylengruppen erhält. Zum Beispiel bedeutet eine Zunahme der höhernmolekularen Diätherfraktion, daß man eine Fraktion erhält, die vorzugsweise als Absorptionslösungsmittel für saure Gase wie Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff oder als Lösungsmittel zur Absorption von Fluorkohlenwasserstoffen in Kühl-

schränken geeignet ist. Das erfindungsgemäße Verfahren führt auch zu einer Verringerung der Nebenprodukte, wie Aldehyden und deren Derivaten, die schwierig von den gewünschten Diäthern zu trennen sind.

Die Struktur und der Reaktionsmechanismus der erfindungsgemäß angewandten Katalysatoren beruht vermutlich auf der Bildung einer starken Protonen-haltigen Säure durch Koordination der Lewis-Säure und der aktivem Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die vermutlich zu den erfindungsgemäß erzielten Vorteilen führt. Nicht alle der in der JP-OS 53-34 709 angegebenen oder sonstiger Lewis-Säuren führen zusammen mit der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung zu der erfindungsgemäß gewünschten Wirkung.

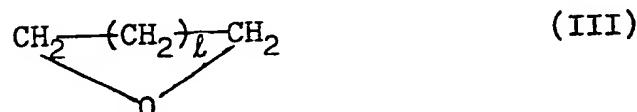
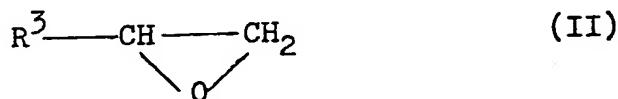
Da als Lewis-Säuren nur Bortrifluorid und Zinn-IV-chlorid geeignet sind und nur bestimmte Arten und Mengen an aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, um optimale Ergebnisse zu erreichen, wird angenommen, daß die Struktur und der Reaktionsmechanismus sehr empfindlich sind. Als Äther, die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, kommen verschiedene Äther mit niederen Alkylgruppen in Frage und insbesonders solche der allgemeinen Formel I



in der R^1 eine niedere Alkylgruppe, R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine durch niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Aralkylgruppe (bestehend aus einer niederen Alkylen- und einer Phenylgruppe), m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und n eine ganze Zahl von 0 bis 8 bedeuten. Wenn n 2 und mehr ist, wird es manchmal als Mittel eines Gemisches verschiedener Bestandteile angegeben.

Die erfindungsgemäß angewandte Ätherverbindung mit niederdem Alkyl besitzt starke Reaktionsfähigkeit wenn R¹ und/oder R² kürzer sind und m und n kleiner. Vorzugsweise ist entweder R¹ oder R² eine Methyl- oder Äthylgruppe insbesondere eine Methylgruppe. Beispiele für besonders günstige niedere Alkyläther sind: Dialkyläther wie Dimethyläther, Diäthyläther, Methyläthyläther, Methylpropyläther, Methylbutyläther, Methylpentyläther, Methylhexyläther, Methyldecyläther oder Methyldodecyläther; Alkylaralkyläther wie Benzylmethyläther oder Benzyläthyläther; Dialkylformale wie Dimethylformal, Diäthylformal oder Methylbenzylformal; Alkylen-glykoldiäther wie Äthylenglykoldimethyläther, Diäthylglykol-dimethyläther, Äthylenglykolmethylethyläther, Äthylenglykol-diäthyläther, 1,3-Propylenglykoldimethyläther, 1,3-Propylenglykolmethyläther, 1,4-Butylenglykoldimethyläther, Äthylen-glykolmethylphenyläther oder Äthylenglykolmethylbenzyläther und deren Gemische.

Verschiedene Alkylenoxide können erfindungsgemäß angewandt werden. Bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III



in der R³ ein Halogenatom oder eine durch Halogen substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe und l eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet. Geeignete Beispiele sind Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Trimethylenoxid, Tetramethylenoxid, Pentamethylenoxid, Hexamethylenoxid und ein Gemisch. Äthylenoxid und Epichlorhydrin sind besonders bevorzugt.

Das Bortrifluorid kann als solches oder in Form eines Ätherkomplexes verwendet werden, wobei der Äther der gleiche oder ein anderer sein kann, wie der als Ausgangsmaterial angewandte Äther. Das Zinn-IV-chlorid kann in wasserfreier Form oder mit Kristallwasser angewandt werden, wobei das erste bevorzugt ist. Günstigerweise kann ein Gemisch von Bortrifluorid und Zinn-IV-chlorid angewandt werden.

Als Verbindung mit aktivem Wasserstoff sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, Verbindungen bei denen Wasserstoff an Heteroatome wie Sauerstoff oder Schwefelatome gebunden ist, angwendbar. Besonders bevorzugt sind Alkohole, Carbonsäuren, Phenole, Sulfonsäuren, Mercaptane, Hydroxaminsäuren und deren Gemische. Es treten keine Probleme auf, wenn aktive Wasserstoffatome an verschiedenen Heteroatomen in einem Molekül gleichzeitig vorkommen. Geeignete Beispiele sind:

Alkohole: aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole wie Methanol, Äthanol, primäres, sekundäres oder tertiäres Butanol, Amylalkohol, Oktanol oder höhere Alkohole, die Substituenten wie aromatische Gruppen, Halogenatome oder Alkoxygruppen enthalten können; aliphatische mehrwertige Alkohole wie Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit oder Polyvinylalkohl, die Substituenten wie aromatische Gruppen, Halogenatome oder Alkoxygruppen enthalten können, sowie alicyclische Alkohole wie substituiertes oder nicht substituiertes Cyclopentanol, Cyclohexanol oder Cyclohexandiol.

Carbonsäuren: substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder cyclische, aliphatische oder aromatische, Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Gemische. Geeignete Beispiele sind aliphatische, Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Hexan-, mono- oder -dicarbonsäure, Decan- mono- oder -polycarbonsäure, Laurinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, aliphatische Säuren mit Substituenten wie Halogenatomen,

Alkoxy-, Hydroxy-, aromatischen oder Cycloalkylgruppen wie Mono-, Di- oder Trichloressigsäuren, Methoxyessigsäure, Milchsäure, Oxypropionsäure, Phenylessigsäure, Cyclohexylessigsäure, alicyclische Mono- oder Polycarbonsäuren wie Cyclobutanmono- oder -dicarbonsäure, Cyclohexan- mono- oder -dicarbonsäure, Cyclooctan- mono- oder -dicarbonsäure und diese alicyclischen Carbonsäuren, die Substituenten wie Halogenatome, Alkyl-, aromatische oder Hydroxylgruppen enthalten, aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure, Ortho- oder Isophthalsäure, Naphthalincarbonsäure sowie diese aromatischen Carbonsäuren mit Substituenten wie Halogenatomen, Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder aromatischen Gruppen wie Toluolsäure, Dimethylbenzoesäure, Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, o-Methoxybenzoesäure, o-Methoxybenzosäure, o-Chlorbenzoesäure oder 3-Phenylbenzoesäure oder Carboxy säure-Ionenaustauscherharze.

Phenole: Phenol, Hydrochinon, Catechol, Resorcin, Naphthol und deren durch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen substituierten Derivate und deren Gemische.

Sulfonsäuren: aliphatische Mono- oder Polysulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Propansulfonsäure, Äthan-disulfonsäure oder Propandisulfonsäure, aliphatische Sulfonsäuren, die substituiert sind durch Hydroxyl- oder Carboxylgruppen wie Isothionsäure und Sulfoessigsäure, aromatische Mono- oder Polysulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure, aromatische Sulfonsäuren, die durch Halogenatome, Hydroxyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind, wie 2-Oxybenzolsulfonsäure, 2-Methoxybenzolsulfonsäure oder 2-Chlorbenzolsulfonsäure oder Sulfonsäure- Ionenaustauscherharze.

Mercaptane: aliphatische oder Aralkylmercaptane wie Methylmercaptan, Äthylmercaptan, Butylmercaptan, Amylmercaptan, Hexylmercaptan, Heptylmercaptan, Octylmercaptan, Nonylmercaptan, Decylmercaptan, Dodecylmercaptan, Äthandithiol, Propandithiol, Butandithiol und Benzylmercaptan; durch Halogenatome, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituierte Mercaptane wie Monothio-äthylenglykol, Monothiopropylenglykol, α -Monothioglycerin,

1,2- oder 1,3-Dithioglycerin, Monothioäthylenchlorhydrin, 3-Chlorpropylmercaptane, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure. Hydroxaminsäuren: Acetohydroxaminsäure, Propiohydroxaminsäure, Laurohydroxaminsäure, Myristohydroxaminsäure, Stearohydroxaminsäure und deren substituierte Derivate.

Obwohl erfindungsgemäß Bortrifluorid oder Zinn-IV-chlorid mit einer Vielzahl aktiven Wasserstoff enthaltender Verbindungen kombiniert werden können, gibt es für jede der Lewis-Säuren bestimmte günstige Kombinationen bezüglich der Art und Menge der Wasserstoff- haltigen Verbindung. Zusammen mit Bortrifluorid werden z.B. günstiger Weise Wasser, Alkohole, Carbonsäuren, Phenole, Sulfonsäuren, Mercaptane und Hydroxyaminsäuren angewandt, während für Zinn-IV-Chlorid besonders günstig Wasser, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und Sulfonsäure sind.

Bezogen auf die Anzahl der aktiven Wasserstoffatome pro mol Bortrifluorid bzw. Zinnchlorid liegt ein günstiges Verhältnis zwischen Bortrifluorid und Wasser bei 0,1 bis 10 insbesondere 0,2 bis 5 von Bortrifluorid und einer anderen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung zwischen 0,1 und 5 insbesondere 0,2 und 2 und zwischen Zinn-IV-chlorid und den aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen 0,1 bis 5 insbesonder 0,2 bis 2.

Zwischen verschiedenen aktiven Wasserstoffatomen in einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen, die von verschiedenen funktionellen Gruppen im Molekül stammen, braucht nicht unterschieden zu werden. Die Verbindungen mit aktivem Wasserstoff brauchen nicht genau bestimmt zu werden.

Es ist jedoch manchmal günstiger, eine spezielle Wasserstoffhaltige Verbindung anzuwenden, um andere Wirkungen zu erreichen als die Kontrolle des cyclischen Alkylenoxiddimeren, wie eine Zunahme einer Polyglykoldiäther-Fraktion in dem System von Bortrifluorid und Wasser oder eine Glykoldiäther-Fraktion mit

niederem Molekulargewicht in dem System von Zinnchlorid und Carbonsäure und Sulfonsäure.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann folgendermaßen gearbeitet werden: Bortrifluorid oder Zinn-IV-chlorid und die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung können vor der eigentlichen Umsetzung und außerhalb des Reaktionsgefäßes hergestellt bzw. umgesetzt werden oder sie können einzeln zu dem Reaktionssystem zugegeben und dort umgesetzt werden. Bei der Reaktion kann erfindungsgemäß das Wasser ersetzt werden durch Feuchtigkeit, die in dem Alkylenoxid dem Ausgangsäther und/oder Lösungsmittel enthalten ist.

Es können Lösungsmittel für die Reaktion angewandt werden, wenn sie Vorteile bei der Herstellung von Katalysatoren und/oder zur Ableitung von Reaktionswärme ergeben. Beispiele hierfür sind inaktive bzw. inerte Lösungsmittel wie Dichlormethan, Nitromethan, Chlorbenzol, Benzol, Essigester oder Dioxan oder die Ausgangssubstanzen selbst wie Mono- oder Polyglykoldiäther.

Es kann kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet werden. Es kann Unterdruck angewandt werden oder bei Atmosphärendruck gearbeitet werden, je nach dem Dampfdruck der Ausgangsäther und des Alkylenoxids.

Die Reaktion wird vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre z.B. unter Stickstoff oder Helium durchgeführt, um die Katalysatoraktivität aufrecht zu erhalten, sicher zu arbeiten und Nebenreaktionen zu vermeiden.

Die Reaktionstemperatur kann 0 bis 100°C betragen, vorzugsweise 20 bis 80°C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt ab von der Konzentration des Katalysators, der Reaktionstemperatur und der Arten der Ausgangsäther und Alkylenoxide. Um ein gewünschtes Ziel zu erreichen können die einzelnen Faktoren entsprechend gewählt werden. 030066/0705

Die bevorzugte Menge an Bortrifluorid- und/oder Zinn-IV-chlorid beträgt 0,01 bis 10 mol-%, besonders 0,05 bis 5 mol-%, bezogen auf den Ausgangsäther.

Die Zusammensetzung des Endproduktes kann gesteuert werden durch das Molverhältnis des Ausgangsäthers zu dem Äthylenoxid. In anderen Worten: Das Produkt ist ein Gemisch von Glykoldiäthern mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung für die Oxyalkylengruppen. Wenn ein Gemisch von Homologen mit im Mittel kürzerer Kettenlänge erwünscht ist, wird das Verhältnis von Alkylenoxid zu Ausgangsäther herabgesetzt. Das Verhältnis kann erhöht werden, um ein Gemisch von Homologen mit einer längeren mittleren Kettenlänge zu erhalten. Wenn das Verhältnis von Alkylenoxid zu Äther zu groß oder zu klein ist, wird die Wirkung, die Bildung der Alkylenoxiddimeren zu unterdrücken verringert, so daß das Molverhältnis von Alkylenoxid zu Ausgangsäther vorzugsweise 0,05 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 beträgt. Die große Ausdehnung des Bereichs nach der Erfindung verglichen mit dem Bereich für die Anwendung von lediglich einer Lewis-Säure als Katalysator verbessert die Ausnutzung der Anlagen und führt zu wirtschaftlichen Vorteilen.

Obwohl alle Ausgangsmaterialien und Katalysatoren erfundungsgemäß gleichzeitig in das Reaktionsgefäß eingeführt werden können ist es von Vorteil, wenn das Alkylenoxid oder das Alkylenoxid und der Ausgangsester nach und nach zu dem Reaktionslösungsmittel zugegeben werden, in dem der Katalysator gelöst ist, da dadurch die Reaktionswärme besser gesteuert werden kann.

Im allgemeinen können die Reaktionsprodukte so wie sie erhalten wurden oder nach Desaktivierung und Entfernung des Katalysators mit Hilfe anorganischer oder organischer basischer Verbindungen oder Ionenaustauscherharze oder soweit erwünscht nach Eliminierung von Spuren von Verunreinigungen durch Adsorption an Aktivkohle oder Alkylierung von Spuren von Hydroxylgruppen durch Alkylierungsmittel wie Dialkylsulfat oder halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Destillation gereinigt werden.

Der nicht umgesetzte Ausgangsäther wird durch Atmosphärendruck oder unter Druck (Unterdruck) abdestilliert und dann der gewünschte Alkylenglykoldiäther als einheitlicher Bestandteil oder als Gemisch von Homologen unter Atmosphärendruck oder Unterdruck destilliert. Das Gemisch von Polyglykoldiäthern kann vorzugsweise mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers (Rotationsverdampfers) oder durch bloßes Aussalzen und Abtrennen der Alkaliwaschflüssigkeiten, deren organische Schicht selbst ein Handelsprodukt darstellt, gereinigt werden. Bei der Destillation ist es auch günstig, die saure Komponente wie den Katalysator zu neutralisieren oder zu entfernen, um eine Zersetzung des gewünschten Produktes zu vermeiden und außerdem den Katalysator durch Destillation zurück zu gewinnen, der einen Siedepunkt besitzt wie der Bortrifluorid-Komplex besonders das Ätherat.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Zunächst wurden in einen 500 ml Autoklaven, der ausreichend mit Stickstoff gespült war, 0,5 g (0,004 mol) Bortrifluorid-dimethyläther-Komplex und 0,08 g (0,004 mol) Wasser in 40 g Dichlormethan gegeben und unter Kühlen 46 g (1 mol) Dimethyläther zugegeben. Zu der Lösung wurden unter Rühren 44 g (1 mol) Äthylenoxid nach und nach bei 40°C unter Druck zugegeben und weitere 10 min gerührt.

Nach vollständigem Ablauf der Reaktion wurde der Inhalt des Autoklaven unverzüglich auf Raumtemperatur gekühlt und nicht umgesetzter Dimethyläther durch Kondensieren mit Trockeneis-Methanol zurückgewonnen. Die Produkte wurden gaschromatographisch untersucht. Man erhielt die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse.

Tabelle 1

Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylenoxid) (%)										
CH_3OCH_3	CH_2-CH_2	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$								1,4-	(*)	
		n=1	2	3	4	5	6	7	gesamt			
38,4	99,5	16,6	18,4	15,6	13,0	10,0	7,1	4,5	85,2	12,9	2,0	

(*) Acetaldehyd, Mono- und Polyäthylenglykol-monomethyläther und Polyäthylenglykole.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß kein Wasser zugesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylenoxid) (%)										
CH_3OCH_3	CH_2-CH_2	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$								1,4-	(*)	
		n=1	2	3	4	5	6	7	gesamt			
41,4	99,4	26,8	17,1	10,8	6,5	2,9	1,7	0,7	66,5	33,1	0,3	

(*). wie in Tabelle 1.

Wie aus einem Vergleich dieser beiden Beispiele hervorgeht, wird nicht nur die Bildung von Dioxan auf ungefähr 1/3 verringert, sondern es nimmt auch der Anteil an höheren Polyglykoldiäthern zu, wenn ein Molverhältnis von 1:1 von Wasser zu Bortrifluorid-Dimethyläther-Komplex angewandt wird.

030066/0706

- 25 -
16 3025434

B e i s p i e l e 2 bis 5

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die angewandte Wassermenge variiert wurde. Man erhielt die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse.

Tabelle 3

030066/0705

/14

3025434

T a b e l l e 3

Beispiel Nr.	Zugesetzte Wasser- menge (Molverhält- nis H ₂ O/BF ₃ -Dimethyl- äther)	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Äthylenoxid) (%)								Sonst.	
			CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O/	n=1	2	3	4	5	6	7		
2	0,02 g (0,26)	41,1	99,4	22,4	20,1	14,3	9,7	5,3	2,2	0,9	-	74,9
3	0,04 g (0,53)	38,3	99,6	19,1	18,7	14,4	10,5	7,2	3,1	1,4	-	74,4
4	0,17 g (2,1)	33,2	99,4	11,3	16,2	14,7	13,5	9,9	7,9	5,9	4,6	84,0
5	0,37 g (4,7)	35,2	99,5	13,2	17,6	14,9	12,4	9,3	5,4	4,1	0,7	77,6
												12,0
												10,3

(*) Wie Tabelle 1

03006670705

Aus den Ergebnissen der Tabelle 3 geht deutlich hervor, daß die Wirkung von Wasser bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vollständig auftritt, selbst wenn Wasser nur in einer Menge entsprechend 1/4 der Menge an Bortrifluorid-Dimethyläther-Komplexes angewandt wird und daß die Bildung von Dioxan als Nebenprodukt verringert wird. Es zeigt sich, daß die Gesamtausbeute an Äthylenglycoldimethyläther größer ist als bei Vergleichsbeispiel 1 aufgrund der Unterdrückung der Dioxanbildung selbst bei größeren Wassermengen.

Beispiele 6 bis 8 und Vergleichsbeispiele 2 bis 4

In die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtung wurden die in Tabelle 4 angegebenen Ausgangsäther gegeben sowie 1 mol % Wasser bezogen auf den Ausgangsäther in den Beispielen 6 bis 8 (in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 wurde kein Wasser zugegeben) und anschließend 1 mol-% gasförmiges Bortrifluorid bezogen auf den Ausgangsäther sowohl in den Beispielen als auch in den Vergleichsbeispielen. Eine bestimmte Menge Äthylenoxid wurde in den Autoklaven eingepréßt und das Gemisch 10 min bei 40°C zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde weitere 20 min bei 60°C und 20 min bei 80°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

T a b e l l e 4

	Ausgangs- äther	A $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ O	B/A	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Äthylen- oxid) (%)				1,4- Dioxan	
					A $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ O	n=1	2	3		
Beispiel 6 Vergleichs- beispiel 2	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 80 g	18 g	0,67	8,7 10,7	93,0 95,0	6,6 11,8	7,2 6,2	5,5 1,0	1,9 -	21,4 19,0
Beispiel 7 Vergleichs- beispiel 3	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 80 g	12,9	2,0	5,3 5,4	95,8 93,2	4,8 7,1	6,1 3,9	4,5 2,4	3,9 1,1	69,3 80,4
Beispiel 8 Vergleichs- beispiel 4	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (*) 80 g	9,2	0,2	9,6 13,9	99,0 99,3	24,3 58,1	25,2 15,3	23,4 8,2	11,7 3,0	19,3 84,6

(*) Das Produkt ist ein Gemisch mit Molekularstrukturen, bei denen Äthylenglycid wird. Die Anordnung von
oder beiden Seiten der Oxyethylengruppe eingeführt worden ist. Die Anordnung von
 $-\text{CH}_2\text{O}-$ und $-\text{OCH}_2-$ ist nicht berücksichtigt.

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 5

In einen Vier-Hals-Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 90 g (1 mol) Äthylenglycoldimethyläther und 3,4 g (0,03 mol) Bortrifluorid-Dimethyläther-Komplex und 0,2 g (0,01 mol) Wasser in Beispiel 9 gegeben (bei Vergleichsbeispiel 5 wurde kein Wasser zugegeben). Zu der Lösung in dem Kolben wurden unter Rühren bei 40°C 64,8 g (0,7 mol) Epichlorhydrin innerhalb von 40 min gegeben und das Gemisch anschließend unter Rühren bei 50°C eine Stunde lang zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

T a b e l l e 5

	Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Epichlorhydrin (%))					
	Äthylen-glykol dimethyl- äther	Epichlor- hydrin	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-(\text{CHCH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3^{(*)}$				2,5-Di(chlor methyl)-1,4 dioxan	
			n=1	2	3	4		
Beispiel 9	43,2	99,1	35,8	31,4	17,0	6,3	91,4	4,5
Vergleichs beispiel 5	56,8	98,5	70,3	15,8	3,8	-	90,9	7,0

(*) Das Produkt ist ein Gemisch mit Strukturen, bei denen Epichlorhydrin eingebaut ist an einer oder beiden Seiten der Oxyäthylengruppe. Es wird jedoch nicht unterschieden zwischen der Struktur $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ und $-\text{CHCH}_2\text{O}-$.

CH_2Cl

Beispiel 10

In einen 500 ml Autoklaven, der ausreichend mit Stickstoff gefüllt war, wurden 0,25 (0,002 mol) Bortrifluorid-Dimethyläther-Komplex und 0,07 g (0,002 mol) Methanol in 40 g Dichlormethan gegeben. Anschließend wurden 46 g (1 mol) Di-

030066/0705

methyläther unter Kühlung zugegeben. Zu der Lösung in dem Autoklaven wurden bei 50°C 44 g (1 mol) Äthylen-oxid zugegeben und 30 min umgesetzt und weitere 30 min gerührt.

Nach vollständiger Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und nicht umgesetzter Dimethyläther durch Kondensieren mit Trockeneis-Methanol zurück gewonnen. Die erhaltenen Produkte wurden gaschromatographisch untersucht. Man erhielt die in Tabelle 6 angegebenen Ergebnisse.

Tabelle 6

T a b e l l e 6

Umwandlung (%)	C _{Cl} ₃ OCH ₃	C _{Cl} ₂ -C _{Cl} ₂ O	1,4-Dioxan sonst.	Selektivität (bezogen auf Äthylenoxid) (%)											
				(*)	C _{Cl} ₃ O—(CH ₂ CH ₂ O) _n —CH ₃	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9	gesamt
48,0	99,3	16,8	3,4	29,3	20,6	13,1	8,1	4,4	2,3	1,2	0,6	0,2	79,8		

(*) Acetaldehyd, Mono- oder Polyäthylenglykol-monomethyläther oder Polyäthylenglykole.

Beispiele 11 bis 43

Das Beispiel 10 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß ein Molverhältnis von 1:1 von verschiedenen Wasserstoffhaltigen Verbindungen zu Bortrifluorid, bezogen auf die aktiven Wasseratome, angewandt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

3025434

24

Tabelle 7

Bei- spiel Nr.	Organische aktiven Wasserstoff ent- haltende Verbindung	Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)										
		CH ₂ -CH ₂ OCH ₃	1,4- Dioxane	(*) Son- stiges	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gesamt
11.	Amyl-alkohol	52,5	99,4	14,5	2,1	34,3	21,7	12,7	7,4	3,9	2,0	0,8	0,4	0,2
12.	Nonyl-alkohol	50,5	99,1	15,9	4,0	32,6	20,7	12,2	7,5	3,8	1,8	0,9	0,5	0,1
13.	Stearyl-alkohol	50,1	99,1	17,1	3,1	32,9	20,0	12,5	7,4	4,0	1,5	0,9	0,5	0,1
14.	sec.-Butanol	49,4	99,3	16,4	2,5	31,1	20,8	12,8	8,0	4,6	2,2	1,0	0,5	0,1
15.	tert.-Butanol	48,4	99,0	15,0	4,1	29,6	22,0	13,1	7,9	4,2	2,1	1,2	0,6	0,2
16.	Benzyl-alkohol	51,0	99,2	14,8	3,5	33,3	20,8	12,6	7,4	4,1	2,1	0,9	0,4	0,1
17.	Athylen-glykol- monomethyl-äther	51,3	99,4	15,1	3,0	33,4	21,3	12,5	7,3	4,1	2,1	0,8	0,3	0,1
18.	Cyclohexanol	47,8	99,1	17,8	2,0	30,0	19,7	12,8	8,2	4,8	2,5	1,3	0,7	0,2
19.	Athylen-glykol	49,9	99,3	15,5	5,1	32,5	20,6	12,1	7,0	3,9	1,9	1,0	0,3	0,1
20.	Glycerin	48,9	99,1	16,4	3,3	31,4	20,1	12,3	7,6	5,2	2,0	1,0	0,5	0,1
21.	Pentaerythrit	50,3	99,3	16,0	3,5	32,9	20,2	12,5	8,0	3,7	1,8	0,8	0,5	0,1
22.	Polyvinyl-alkohol (MG 2000)	49,1	99,0	18,4	4,0	32,9	19,4	11,5	7,0	3,5	1,9	0,8	0,5	0,1
23.	Amiensäure	47,3	99,5	16,1	2,9	28,7	20,4	13,0	8,9	5,1	2,6	1,4	0,7	0,3
24.	Essigsäure	49,7	99,3	16,9	2,7	32,1	20,1	12,4	7,9	4,5	2,0	0,8	0,5	0,1
25.	Milchsäure	50,7	99,3	17,2	2,5	33,2	20,9	12,2	7,0	3,7	1,9	0,9	0,4	0,1
26.	Laurinsäure	49,6	99,1	16,8	3,5	32,3	20,4	12,2	7,4	4,0	1,9	0,9	0,5	0,1
27.	Monochloressigsäure	49,0	99,2	16,9	2,4	30,8	20,8	13,1	8,1	4,6	2,0	0,8	0,4	0,1
28.	Phenyllessigsäure	48,6	99,0	17,0	3,0	32,0	20,0	12,7	7,7	4,4	1,9	0,8	0,4	0,1
29.	Benzoësäure	49,0	99,0	13,3	3,4	31,7	20,2	12,4	7,5	4,0	2,0	1,0	0,4	0,1
30.	Teraphthal-säure	48,0	99,1	17,5	2,9	31,1	20,3	12,6	7,7	4,4	2,1	0,8	0,4	0,1

030066 / 0705

025434

Tabelle 7 (Forts.)

Bei- spiel Nr.	Organische aktiven Wasserstoff ent- haltende Verbindung	Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)									
		CH ₃ OCH ₃	CH ₂ -CH ₂ O/	1,4- Dioxane	Son- stiges (*) n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	Naphthalin- carbonsäure	47,2	99,0	20,2	3,4	30,4	19,9	11,7	7,4	3,8	1,8	0,8	0,2
32	Adipinsäure	48,4	99,3	17,5	3,5	30,9	20,0	12,6	7,6	4,1	2,2	1,0	0,5
33	Polyacrylsäure (MG 2000)	48,9	99,3	17,6	3,3	31,1	20,6	12,5	7,7	3,9	2,0	0,8	0,4
34	Carboxyliisches (*2) Ionen austauscherharz	48,1	99,2	18,9	3,6	30,8	20,0	12,2	7,7	3,8	1,7	0,8	0,3
35	Methan-sulfonsäure	46,5	99,5	13,8	3,7	26,8	21,0	13,9	9,2	5,5	3,1	1,7	0,9
36	1,2-Äthane-disulfon- säure	46,0	99,5	14,1	3,9	26,2	21,5	13,4	9,7	5,4	2,9	1,7	0,9
37	Benzol-sulfonsäure	46,3	99,4	15,5	2,1	26,8	21,1	13,7	9,3	5,5	3,5	1,6	0,7
38	p-Toluol-sulfonsäure	45,8	99,4	15,9	2,4	26,3	20,9	13,7	9,0	5,3	3,4	1,8	0,9
39	Sulfoniisches (*3) Ionen austauscherharz	46,4	99,3	18,1	4,2	28,7	19,7	12,5	7,5	4,5	2,7	1,4	0,5
40	Phenol	46,2	99,0	21,5	4,0	29,9	18,8	11,8	7,0	3,9	1,8	0,8	0,4
41	Hydrochinon	46,2	99,1	21,1	4,1	29,6	18,1	11,8	7,4	3,7	2,0	0,8	0,3
42	Äthyl-mercaptan	47,1	99,2	20,5	3,8	30,5	19,2	11,4	7,4	4,1	1,8	0,8	0,4
43	Aceto-hydroxamin- säure	46,9	98,8	15,8	3,0	28,4	20,1	14,4	8,3	4,9	2,6	1,4	0,8

(*1) wie in Tabelle 6

(2*) Daiya ion WK-200 (der Mitsubishi Kasei Co.)

(3*) Daiya ion PK-228 (der Mitsubishi Kasei Co.)

030066 / 0705

B e i s p i e l e 44 und 45

Das Beispiel 11 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Molverhältnis Amylalkohol zu BF_3 variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

3025434

- 27 -
27Tabelle 8

Bei- spiel Nr.	Kataly- sator Molver- hältnis (**)	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) %												
			Cl ₂ -CH ₂ O	1,4- Dioxan	(*) Son- stige	CH ₃ O—(CH ₂ CH ₂ O) _n —CH ₃	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	0,5/1	49,3	99,3	16,8	4,1	33,9	19,3	11,9	7,2	3,8	1,8	0,8	0,3	0,1	79,1
45	2/1	50,3	99,4	15,0	4,3	32,9	20,9	12,2	7,5	3,8	1,8	0,9	0,5	0,2	80,7
11.	1/1	52,3	99,4	14,5	2,1	34,3	21,7	12,7	7,4	3,9	2,0	0,8	0,4	0,2	83,4

(*) wie in Tabelle 6

(**) Amyl-alkohol/BF₃

030066/0706

Beispiele 46 bis 48 und Vergleichsbeispiele 6 bis 8

Das Beispiel 10 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die in Tabelle 9 angegebenen Ausgangsäther angewandt wurden und 0,5 mol % der organischen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung bezogen auf den Ausgangsäther in den Beispielen 46 bis 48 (in den Vergleichsbeispielen 6 bis 8 wurde keine organische aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung zugesetzt). Es wurden 0,5 mol % gasförmiges Bortrifluorid bezogen auf den Ausgangsäther (Molverhältnis aktiver Wasserstoff zu $\text{BF}_3 = 1,0$), sowohl in den Beispielen als auch in den Vergleichsbeispielen eingeleitet und dann eine bestimmte Menge Äthylenoxid 2 h bei 80°C umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

29-
- 6 -

3025434

Tabelle 9

	Ausgangs- äther	B $\text{CH}_2\text{-}\text{Cl}_2$ / O	B/A Mol- ver- hält- nis	Organische aktiven Was- serstoffent- haltende Ver- bindung	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Äthylen-Oxid) (%)					1,4- Dioxan	
						RO-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-R}'$						
						n=1	2	3	4 oder darüber			
Beispiel 46	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3$			n-Butanol	16,6	95,1	17,9	9,3	1,4	0,6	29,2	
Vergleichs- beispiel 6	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3$	18 g	0,67	—	11,0	93,9	12,0	6,0	0,8	0,3	19,1	
Beispiel 47	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_5$	80 g		Ameisensäure	8,2	94,5	11,4	7,1	1,9	1,8	24,7	
Vergleichs- beispiel 7	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_5$	80 g	13 g	2,0	4,6	94,0	6,6	4,1	2,6	1,1	14,4	
Beispiel 48	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3$ (*)	80 g	9 g	p-Toluol-sulfu- nsäure	14,1	99,1	61,0	15,4	9,3	3,7	89,4	
Vergleichs- beispiel 8	$\text{Cl}_3\text{O}(\text{Cl}_2)_6\text{Cl}_3$ (*)	80 g	9 g	—	13,4	99,3	58,0	14,9	8,1	3,0	84,0	
											12,8	

(*) Das Produkt wird als das gleiche angesehen wie in Beispiel 8. Die Anordnung von
 $\text{---}(\text{CH}_2\text{O})\text{---}$ und $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{---}$ ist nicht berücksichtigt.

030066 / 0705

Beispiel 49 und Vergleichsbeispiel 9

In einen 500 ml Vier-Hals-Kolben der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 90 g (1 mol) Äthylenglycoldimethyläther und 3,4 g (0,03 mol) Bortrifluorid-Dimethyläther-Komplex und in Beispiel 49 0,9 g (0,03 mol) Methanol zugegeben (im Vergleichsbeispiel 9 wurde kein Methanol zugegeben). Zu jeder Lösung wurden unter 2 h langem Rühren bei 50°C 46,3 g (0,5 mol) Epichlorhydrin zugeropft. Die Produkte wurden wie in Beispiel 10 angegeben gewonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

T a b e l l e 10

	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Epichlorohydrin) (%)				2,5-Dichlor-methyl-1,4-dioxan	
		n=1	2	3	4 oder darüber		
Äthylen-glykol-dimethyl-äther	Epichlorohydrin	CH ₃ O—(CH ₂ CH ₂ O) _n —CH ₃ (*) CH ₂ Cl					
Beispiel 49	37,9	98,1	65,2	18,2	6,0	0,9	90,1
Vergleichsbeispiel 9	27,5	97,9	69,4	14,5	3,9	0,0	87,8
							8,2

(*) Die Anordnung von $\text{—}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{—}$ und $\text{—}(\text{CHCH}_2\text{O})\text{—}$, ist entsprechend Beispiel 9 nicht berücksichtigt.

CH₂Cl

B e i s p i e l 50

In einen Autoklaven wurden 0,6 g (0,0025 mol) wasserfreies Zinn-IV-chlorid und 0,15 g (0,0025 mol) Essigsäure in 20 g Dichlormethan gegeben und nach Kühlen 23 g (0,5 mol) Dimethyläther und 22 g (0,5 mol) Äthylenoxid zugegeben und das Gemisch im Ölbad bei 25 bis 50°C 1 h geschüttelt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt, nicht umgesetzter Dimethyläther durch Kondensieren mit Trockeneis-Methanol zurückgewonnen und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Man erhielt die in Tabelle 11 angegebenen Ergebnisse.

T a b e l l e 11

Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)											
CH ₃ OCH ₃	CH ₂ -CH ₂ O	1,4-Dioxan	(*) Sonstiges	CH ₃ O — (CH ₂ CH ₂ O) _n — CH ₃								gesa	
				n=1	2	3	4	5	6	7	8		
48,7	99,4	15,0	6,1	29,7	19,2	12,2	7,7	4,5	2,7	1,5	0,9	0,5	78,9

(*) Acetaldehyd, Mono- oder Polyäthylen-glykol-monomethyläther oder Polyäthylen-glykole

Vergleichsbeispiel 10

Das Beispiel 50 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß keine Essigsäure zugegeben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 angegeben. Ein Vergleich zwischen Beispiel 50 und Vergleichsbeispiel 10 zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Bildung von Dioxan stark unterdrückt und die Bildung von Diäthern mit niederm Molekulargewicht, die die angestrebten Produkte sind, erhöht.

T a b e l l e 12

Reaktion (%)	CH ₂ -CH ₂ 	Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)										Zusammensetzung (%) gesamt		
		1,4-Dioxan	(*) Sonstige	CH ₃ O—(CH ₂ CH ₂ O) _n —CH ₃										
		n=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
,1	99,3	26,8	6,9	17,7	11,6	8,6	6,7	5,7	4,5	3,8	3,1	2,6	2,0	66,8

(*) wie in Tabelle 11

B e i s p i e l e 51 bis 68

Das Beispiel 50 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß verschiedene Carbon- oder Sulfonsäuren in einem Molverhältnis Säure zu Zinn-IV-chlorid von 1:1 bezogen auf die Anzahl der funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff angewandt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13

Tabelle 13

Beispiel-Nr.	Säure	Umwandlung (%)		Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)										
		Cl ₁ OCl ₁ ₃	Cl ₂ -C ₁ ₂ O'	1,4-Dioxan	Sonstiges n=1	Cl ₁ ₃ O-C ₁ ₂ C ₁ ₂ O→ _n Cl ₁ ₃	2	3	4	5	6	7	8	9
51	Amisensäure	49,6	99,2	13,8	6,0	30,3	19,8	12,4	7,8	4,5	2,6	0,9	0,4	80,2
52	Buttersäure	48,1	99,1	16,0	6,2	29,2	19,3	12,3	7,7	4,5	2,4	0,8	0,2	77,8
53	Laurinsäure	46,2	99,2	15,5	6,3	27,2	18,3	12,4	7,8	5,2	3,3	1,4	0,6	78,2
54	Adipinsäure	49,8	99,3	14,0	6,9	30,7	19,9	13,1	6,6	4,2	2,4	0,6	0,3	79,1
55	Milchsäure	49,3	99,5	12,8	7,0	29,8	19,5	13,4	6,9	4,8	2,9	0,8	0,4	80,2
56	Monochloressigsäure	49,4	99,1	13,4	6,3	30,1	19,7	12,5	7,9	4,8	2,6	0,9	0,3	80,3
57	Phenyl-essigsäure	47,6	99,4	17,8	5,5	28,8	19,0	12,2	7,6	4,4	2,4	0,6	0,2	76,7
58	Polyacrylsäure (MG 2000)	47,8	99,5	16,5	6,9	29,0	18,9	12,2	7,6	4,3	2,4	0,6	0,3	76,6
59	Cyclohexancarbonsäure	47,6	99,1	16,1	5,9	28,5	19,5	12,2	7,8	4,7	2,6	0,8	0,4	78,0
60	Benzoësäure	46,5	99,3	17,8	6,8	28,2	18,2	12,4	7,0	4,4	2,6	0,8	0,3	75,4
61	Terephthalsäure	48,0	99,2	17,0	6,2	29,5	18,9	12,7	6,8	4,2	2,3	0,6	0,3	76,8
62	p-Oxybenzoësäure	47,9	99,4	14,8	6,9	28,6	19,5	12,2	7,9	4,8	2,6	0,8	0,4	78,3
63	Carboxyliisches (*2) Ionenaustauscherharz	47,3	99,3	15,2	7,1	28,3	18,9	12,2	8,1	4,6	2,6	0,9	0,5	77,7
64	Methan-sulfonsäure	44,3	99,4	15,9	7,1	25,4	17,6	12,1	8,0	4,8	3,8	1,6	0,7	77,0
65	1,2-Äthan-disulfonsäure	44,4	99,4	15,6	7,0	25,5	17,5	12,3	8,0	4,8	4,0	1,5	0,7	77,4
66	p-Toluol sulfonsäure	44,4	99,2	16,0	6,5	25,5	17,7	12,1	8,1	4,9	3,9	1,5	0,8	77,5
67	5-Sulfo-salicylsäure	47,3	99,3	13,0	6,9	27,9	18,6	13,1	7,5	5,0	3,5	1,4	0,8	80,1
68	Sulfonisches Ionen-austauscherharz (*3)	46,6	99,3	15,1	7,0	27,5	18,9	12,2	8,3	4,8	2,9	1,0	0,6	77,7

(*1) wie in Tabelle 11.

(*2) Daiya ion WK-20 (der Mitsubishi Kasei Co.)
(*3) Daiya ion PK-228 (der Mitsubishi Kasei Co.)

Beispiele 69 bis 70

Das Beispiel 55 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Verhältnis Milchsäure zu Zinn-IV-chlorid variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14

Tabelle 14

Bei- spiel Nr.	Kataly- sator Molver- hältnis (**)	Umwandlung		Selektivität (bezogen auf Äthylen-oxid) (%)													
		CH_3OCl_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1-4, Dioxan	(*) Son- stiges	CH_3O	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$	CH_3	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
69	0,5/1	48,5	99,3	14,0	6,0	28,9	19,6	13,4	7,2	5,0	2,9	1,6	0,8	0,8	0,5	0,5	80,0
70	2/1	49,4	99,3	12,5	7,3	29,9	19,8	13,5	6,8	4,7	2,7	1,6	0,8	0,3	0,3	0,2	80,2

(*) wie in Tabelle 11.

(**) Verhältnis der aktiven H-Atome der Milchsäure/Zinn -IV-chlorid.

030066/0705

B e i s p i e l e 71 bis 73 und Vergleichsbeispiele 11 bis 13

Das Beispiel 50 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die in Tabelle 15 angegebenen Ausgangsäther und 0,5 mol % Carbon-säure oder Sulfonsäure bezogen auf die Ausgangsäther in den Beispielen 71 bis 73 verwendet wurden (in den Vergleichs-beispielen 11 bis 13 wurde keine Säure zugegeben). Es wurden 0,5 mol % Zinn-IV-chlorid bezogen auf den Ausgangsäther so-wohl in den Beispielen als auch in den Vergleichsbeispielen zugegeben und dann eine festgesetzte Menge Äthylenoxid und bei 80°C die Reaktion durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15

39

- 8 -

Tabelle 15

	Ausgangs-äther	$\eta_{\text{Cl}_2-\text{CII}_2}$	B/A Mol- ver- hält- nis	Säure	Umwandlung	Selektivität (bezogen auf Äthylen-Oxid) %			1,4- Dioxan (%)			
						RO-(CH ₂ CH ₂ O) _n -R'						
						n=1	2	3				
Beispiel 71	CH ₃ O(CH ₂) ₆ CH ₃	18 g	0,67	Essigsäure	16,7	94,7	16,6	9,1	2,0	1,0	28,7	66,1
Vergleichs-beispiel 11	80 g			—	12,1	94,0	11,5	6,0	1,5	0,9	19,9	76,0
Beispiel 72	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	13 g	2,0	Milchsäure	14,0	94,5	18,5	9,0	2,0	0,8	30,3	64,1
Vergleichs-beispiel 12	80 g			—	8,8	93,0	9,1	6,1	3,1	0,9	19,2	75,0
Beispiel 73	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃ (*)	9 g	0,2	p-Toluol-sulfonsäure	16,3	98,8	62,1	14,9	9,3	3,9	90,2	6,2
Vergleichs-beispiel 13	80 g			—	15,5	98,9	58,5	14,5	8,5	3,0	84,5	12,1

(*) Entspricht dem Beispiel 8. Die Folge von —(CH₂O)— und —(CH₂CH₂O)—

/37

ist nicht beachtet.

030066/0705

Beispiele 74 und Vergleichsbeispiel 14

3025434

In einen 500 ml Vier-Hals-Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, wurden 90 g (1 mol) Äthylenglycoldimethyläther und 0,03 mol Zinn-IV-chlorid und in Beispiel 74 0,03 mol Milchsäure gegeben (in Beispiel 14 keine Milchsäure) und dann bei jedem Beispiel bei 50°C unter Rühren 46,3 g (0,5 mol) Epichlorhydrin zugetropft.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das erhaltene Produkt wie in Beispiel 15 angegeben gewonnen. Man erhielt die in Tabelle 16 angegebenen Ergebnisse.

Tabelle 16

3025434

41

38

Tabelle 16

	Umwandlung (%)	Selektivität (bezogen auf Epichlorohydrin) %				(% 2,5-Dichlor-methyl-1,4-dioxan)	
		CH ₃ O—{(CH ₂ CH ₂ O) _n —CHClCH ₂ O}—CH ₃ (*)					
		n=1	2	3	4 oder darüber		
Athylen-glykol-Epichloridmethyl-äther-hydrin							
Beispiel	74	98,0	66,0	17,9	5,8	0,4	
Vergleichsbeispiel	38,4	97,8	62,1	17,0	5,5	1,0	
						gesamt	
						90,1	
						85,6	
						9,6	

(*) Die Ordnung von —(CH₂CH₂O)— und —(CHCH₂O)— ist nicht berücksichtigt.
 CH₂Cl

030066/0705

B e i s p i e l e 75 bis 78 und Vergleichsbeispiele 15 bis 18

Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die Arten und Mengen des Katalysators sowie die Molverhältnisse Äthylenoxid (B) zu Dimethyläther (A) variiert wurden und die Reaktion bei 30°C durchgeführt wurde. Nach Abschluß der Reaktion wurden die Lösungen behandelt um die in Tabelle 17 angegebenen Ergebnisse zu erhalten.

T a b e l l e 17

	Katalysator/ Dimethyl-äther Mol-% (*)	Molver- hältnis B/A	Umwandlung (%)		Selektivität (%)		Son- stig
			Dimethyl- äther	Äthylen- oxid	1,4- Dioxan	Glykol-(*) dimethyl- äther	
<u>Beispiel</u>							
75	BF ₃ · OMe ₂ 0,4	Wasser 0,4	3,0	75,1	99,0	35,5	62,6 1,9
76			5,0	84,2	98,5	50,9	47,0 2,1
77		Amyl-alkhol 0,4	0,2	17,3	99,7	11,0	88,7 0,4
78	SnCl ₄ 0,4	Milchsäure 0,4	2,5	69,1	99,3	14,3	82,1 3,6
<u>Vergleichsbeispiel</u>							
15		-	3,0	71,1	98,9	48,9	50,9 0,2
16	BF ₃ · OMe ₂ 0,4	-	5,0	83,2	98,8	57,8	42,1 0,1
17		-	0,2	16,0	99,8	14,6	85,2 0,1
18	SnCl ₄ 0,4	-	2,5	67,2	99,4	25,1	73,0 1,9

(*) bezogen auf Äthylen-oxid

(*) Gemisch von Mono- oder Polyglykol-dimethyl-äther.

Ein Vergleich der Beispiele und Vergleichsbeispiele der Tabelle 17 zeigt, daß die erfindungsgemäße Wirkung über einen weiten Bereich von Molverhältnissen von Äthylenoxid zu Dimethyläther eintritt.

Beispiele 79 bis 83 und Vergleichsbeispiel 17

In einen 100 ml Autoklaven aus korrosionsfreiem Stahl wurden gleichzeitig 10,5 g Dimethyläther, 10,1 g Äthylenoxid, 10,0 g Chlorbenzol und die in Tabelle 18 angegebene aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung und Zinn-IV-chlrid jeweils in einer Menge von 1,0 mol % bezogen auf Dimethyläther gegeben. Die Reaktionstemperatur wurde 1,5 h im Ölbad auf 25°C gehalten. Nach dem Abdestillieren von nicht umgesetztem Dimethyläther wurde das entstandene Gemisch gaschromatographisch untersucht. Man erhielt die in Tabelle 18 angegebenen Ergebnisse.

T a b e l l e 18

Bei- spiel	Verbindung mit aktivem Wasser- stoff	Gewicht des Reakt- ionsprodukt- es. (g)	Gewichtsanteile (%)		Entstandene Diäther (%)				40% da- rüber
			Glykol- diäther	Dioxan	n=1	2	3		
79	Methanol	10,8	68,2	18,8	26,2	18,9	12,6	42,3	
80	Amyl-alkohol	10,6	56,8	16,8	33,3	21,2	12,5	33,1	
81	sec-Butanol	10,0	58,0	24,0	29,9	19,6	12,1	38,4	
82	Phenol	10,3	56,7	27,3	24,1	17,8	12,0	46,1	
83	Wasser	10,4	60,2	22,7	22,2	17,1	12,8	47,9	
Vergleichsbeispiel									
19	—	10,5	66,5	30,0	26,5	17,4	13,5	42,6	